

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-146449

(43)Date of publication of application : 29.05.2001

(51)Int.Cl.

C04B 24/26
C08F220/06
C08F220/26
C08F290/06
// C07C 69/54
C04B103:40

(21)Application number : 11-326581

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 17.11.1999

(72)Inventor : MINOU SEIYA
UKIANA TOSHINAO
SATO HARUYUKI

(54) PRODUCTION METHOD OF CEMENT-DISPERSING AGENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a cement-dispersing agent excellent in dispersion performance.

SOLUTION: This method for producing a cement-dispersing agent is provided by obtaining a polyalkylene glycol (meth)acrylic acid ester by using a polyalkylene glycol and a (meth)acrylic acid-based monomer having ≤ 5 mg/kg peroxide material value as raw materials and then copolymerizing with a monomer containing a carboxylic acid-based monomer to obtain the cement-dispersing agent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-146449

(P2001-146449A)

(43) 公開日 平成13年5月29日 (2001.5.29)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 0 4 B 24/26		C 0 4 B 24/26	F 4 H 0 0 6
			E 4 J 0 2 7
C 0 8 F 220/06		C 0 8 F 220/06	4 J 1 0 0
220/28		220/28	
290/06		290/06	
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-326581

(22) 出願日 平成11年11月17日 (1999.11.17)

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 美納 晴也

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研
究所内

(72) 発明者 浮穴 俊直

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研
究所内

(74) 代理人 100063897

弁理士 古谷 馨 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セメント分散剤の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 より分散性能に優れたセメント分散剤を得ることができる製造法を提供する。

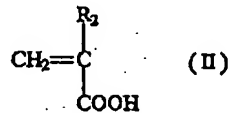
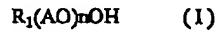
【解決手段】 ポリアルキレングリコールと、過酸化物価が5 meq/kg以下である(メタ)アクリル酸系単量体とを原料としてポリアルキレングリコール(メタ)アクリル酸エステルを得、次でカルボン酸系単量体を含有する単量体と共重合させてセメント分散剤を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアルキレングリコールと、過酸化物価が5 meq/kg以下である（メタ）アクリル酸系単量体とを原料としてポリアルキレングリコール（メタ）アクリル酸エステルを得、次いでカルボン酸系単量体を含有する単量体と共重合するセメント分散剤の製造方法。

【請求項2】 ポリアルキレングリコールおよび（メタ）アクリル酸系単量体がそれぞれ下記一般式（I）、（II）で表される、請求項1記載のセメント分散剤の製造方法。

【化1】



〔式中、 R_1 は炭素数1～22のアルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基を示し、 AO は炭素数2～4のオキシアルキレン基又はオキシスチレン基を示し、 n はオキシアルキレン基の平均付加モル数であり1～300の数を示し、 R_2 は水素原子又はメチル基を示す。〕

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、セメント分散剤の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリカルボン酸系重合体はセメント用分散剤として有用であり、それに関する種々の技術が提案されている。例えば、特公昭59-18338号公報には、ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリル酸エステル系単量体及び（メタ）アクリル酸系単量体、さらにこれらの単量体と共重合可能な単量体を特定の比率で反応させることによって製造された共重合体を含むものが開示され、特開平5-238795号公報には、ポリアルキレングリコールジエステル系単量体と解離基を有する単量体を重合して得られる共重合体を含むものが開示され、特開平8-12396号公報には、ポリアルキレングリコールエステル単量体と特定の単量体との共重合体を含むものが開示されている。また、特開平11-71151号公報には、過酸化物価が0.7 meq/kg以下のポリアルキレングリコールと（メタ）アクリル酸系単量体とを用いてエステル化反応させる方法が開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、より分散性能に優れたセメント分散剤を得ることができる製造法を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、ポリアルキレングリコールと、過酸化物価が5 meq/kg以下である（メ

タ）アクリル酸系単量体とを原料としてポリアルキレングリコール（メタ）アクリル酸エステルを得、次いでカルボン酸系単量体を含有する単量体と共重合するセメント分散剤の製造方法に関する。

【0005】

【発明の実施の形態】 本発明では、過酸化物価が5 meq/kg以下、好ましくは0.05～3 meq/kgである（メタ）アクリル酸系単量体を用いる。この過酸化物価は、次のように測定される。

10 <過酸化物価の測定方法>（メタ）アクリル酸系単量体10g、クロロホルム35ml及び酢酸35mlをフラスコに入れ、フラスコ内を窒素で置換しながら、飽和ヨウ化カリウム溶液1 mlを加えて攪拌した後、20分間放置して、褐色の試験溶液を調製した。この試験溶液を0.01規定のチオ硫酸ナトリウムを用いて溶液の褐色が消えるまで滴定し、下式に従って過酸化物価を算出した。

$$\text{過酸化物価 (meq/kg)} = (A - B) \times 10 / S$$

〔但し、

A：試料の滴定に要した0.01規定のチオ硫酸ナトリウムの滴定量（ml）

20 B：空試験に要した0.01規定のチオ硫酸ナトリウムの滴定量（ml）

S：試料の採取量（g）

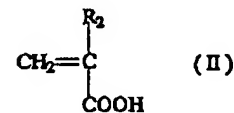
である。〕

過酸化物価が5 meq/kgを超えると、共重合体の分子量が増大し、共重合体の分散性が低下する。

【0006】 また、本発明に用いられるポリアルキレングリコールおよび（メタ）アクリル酸系単量体は、それぞれ下記一般式（I）、（II）で表されるものが好ましい。

【0007】

【化2】



【0008】 〔式中、 R_1 は炭素数1～22、好ましくは1～10、より好ましくは1～5のアルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基、好ましくはアルキル基を示し、 AO は炭素数2～4のオキシアルキレン基又はオキシスチレン基、好ましくは炭素数2～3のオキシアルキレン基を示し、 n はオキシアルキレン基の平均付加モル数であり1～300、好ましくは3～200、より好ましくは5～150の数を示し、 R_2 は水素原子又はメチル基を示す。〕。

【0009】 これら、ポリアルキレングリコールモノアルキルエーテルと（メタ）アクリル酸系単量体の反応方法は公知の方法に準じて行うことができる。

【0010】本発明では、このようにして得られたポリアルキレングリコール(メタ)アクリル酸エステルと、カルボン酸系単量体を含有する単量体とを共重合する。カルボン酸系単量体としては、(メタ)アクリル酸、クロトン酸等のモノカルボン酸系単量体、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸等のジカルボン酸系単量体、又はこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、水酸基が置換されていてもよいモノ、ジ、トリアルキル(炭素数2~6)アンモニウム塩が好ましく、より好ましくは(メタ)アクリル酸又はこれらのアルカリ金属塩である。更に、本発明の効果を損なわない範囲内で他の共重合可能な単量体、例えば、アクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、スチレン、(メタ)アクリル酸エステル、スチレンスルホン酸等を反応させてもよい。

【0011】本発明において、ポリアルキレングリコール(メタ)アクリル酸エステル(イ)と、カルボン酸系単量体を含有する単量体(ロ)との共重合比率は、流動性、流動保持性、セメントの粘性の観点から、モル比で(イ)/(ロ)=90/10~3/97が好ましく、より好ましくは70/30~5/95である。

【0012】ポリアルキレングリコール(メタ)アクリル酸エステルとカルボン酸系単量体との共重合反応は、公知の方法に準じて行うことができ、回分式でも連続式でも行うことができる。これら単量体は、重合開始剤と共に反応装置に滴下することが好ましい。その際の反応温度は40~150℃が好ましい。

【0013】ポリアルキレングリコール(メタ)アクリル酸エステルとカルボン酸系単量体との共重合反応では、重合開始剤や連鎖移動剤を使用する。重合開始剤としては、有機過酸化物、無機過酸化物、ニトリル系化合物、アゾ系化合物、ジアゾ系化合物、スルフィン酸系化合物等が挙げられ、少なくとも1種が過硫酸塩またはアゾ化合物であることが好ましい。重合開始剤の添加量は、全単量体に対して0.1~50モル%が好ましい。また、連鎖移動剤としては、低級アルカリメルカプタン、低級メルカプト脂肪酸、チオグリセリン、チオリンゴ酸、2-メルカプトエタノール等のチオール類が挙げられ、チオール類が好ましい。連鎖移動剤の添加量は、全単量体に対して0.1~30モル%が好ましい。

【0014】本発明の製造方法により得られる共重合体は、酸型のままでもセメント用分散剤として適用することができるが、酸性によるエステルの加水分解を抑制する観点から、アルカリによる中和によって塩の形にすることが好ましい。このアルカリとしては、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物、アンモニア、モノ、ジ又はトリアルキル(炭素数2~6が好ましい。)アミン、モノ、ジ又はトリアルカノール(炭素数2~6が好ましい。)アミン等を挙げることができる。共重合体をセメント用分散剤として使用する場合は、中和によりp

Hを5~7にすることが好ましい。

【0015】本発明の製造方法により得られる共重合体の重量平均分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフィ法。ポリエチレンオキシド換算)は、セメント用分散剤として十分な分散性を得るため、10,000~200,000が好ましく、20,000~100,000が特に好ましい。

【0016】本発明の製造方法により得られる共重合体は、ポルトランドセメント、アルミナセメント、各種混合セメント等の水硬セメント、石膏等のセメント以外の水硬材料等の分散剤として用いることができる。

【0017】

【実施例】製造例1

ガラス製反応容器に80℃で熔融したポリエチレングリコールモノメチルエーテル(エチレンオキシド平均付加モル数115)347重量部、ハイドロキノン1重量部、p-トルエンスルホン酸13重量部を投入し、少量の空気含有窒素雰囲気下メタクリル酸183重量部(純度96.1%、水分3.9%、過酸化価2.0meq/kg)を圧力26.7kPa下110℃で添加し、6時間反応を行った。その後、p-トルエンスルホン酸に対して1.05倍当量の48%水酸化ナトリウム水溶液を添加し130℃以下で、真空蒸留法により未反応のメタクリル酸を回収し、セメント分散剤製造用エステル反応物(A)-1を得た。(A)-1のポリアルキレングリコールメタクリレート含有量は91.1重量%(NMRにより測定、以下同様)、メタクリル酸残留物は2.3重量%(HPLCにより測定、以下同様)であった。この(A)-1を水で希釈して60%水溶液とした後、次工程の重合反応原料に使用した。

【0018】製造例2

ガラス製反応容器にポリエチレングリコールモノメチルエーテル(エチレンオキシド平均付加モル数9)249重量部、ハイドロキノン1重量部、p-トルエンスルホン酸11重量部を投入し、少量の空気含有窒素雰囲気下、メタクリル酸260重量部(純度96重量%、水分4%、過酸化価1.7meq/kg)を圧力は26.7kPa下100℃で添加し、6時間反応を行った。その後、p-トルエンスルホン酸に対して1.05倍当量の48%水酸化ナトリウム水溶液を添加し120℃以下で、真空蒸留法により未反応のメタクリル酸を回収し、セメント分散剤製造用エステル反応物(A)-2を得た。(A)-2のポリアルキレングリコールメタクリレート含有量は89.1重量%、メタクリル酸残留物は4.6重量%であった。この(A)-2を水で希釈して90%水溶液とした後、次工程の重合反応原料に使用した。

【0019】製造例3

製造例1において、メタクリル酸を純度95.9%、水分4.1%、過酸化価6 meq/kgのものに代え184重量部投入した以外は同様の方法により、エステル化反応を行った。真空蒸留法により未反応のメタクリル酸を留去し、セメント分散剤製造用エステル反応物(A)-3を得た。(A)-3のポリアルキレングリコールメタクリレート含有量は87.1

重量%、メタクリル酸残留物は2.6重量%であった。この(A)-3を水で希釈して60%水溶液とした後、次工程の重合反応原料に使用した。

【0020】実施例1

ガラス製反応容器に水300重量部を仕込み、窒素雰囲気下75°Cにて60% (A)-1水溶液を611重量部、メタクリル酸（純度99.9%、水分0.1%、過酸化物質0.1meq/kg）13.8重量部及び85%リン酸3重量部を混合溶解した液と15% 2-メルカプトエタノール12.6重量部と15%過硫酸アンモニウム水溶液25重量部の3液を同時に90分で滴下した。次に15%過硫酸アンモニウム水溶液10重量部を30分かけて滴下し、1時間75°Cで熟成させた後、48%水酸化ナトリウム水溶液19重量部を加えて中和してセメント分散剤を得た。

【0021】このようにして得られたセメント分散剤の分散性能を下記の方法により評価したところ、モルタルフロー値は258mmであった。

【0022】（分散性能試験）セメントとして普通ポルトランドセメント（太平洋セメント株式会社製）900g、細骨材として千葉県君津産山砂（比重2.61、FM2.7 20 0）1636g、セメント分散剤1.6g（固形分）を含む水315gを用いて、JIS R 5201に準拠しモルタルを調整しタッピングなしでのモルタルの広がりをもルタルフロー値（mm）とした。このフロー値が大きいほど、分散性が優れていることを示している。

【0023】実施例2

ガラス製反応容器に水490重量部を仕込み、窒素雰囲気下53°Cにて90% (A)-2水溶液336重量部、メタクリル酸 *

*（純度96.1%、水分3.9%、過酸化物質2.0meq/kg）68.4重量部及び85%リン酸1.2重量部を混合溶解した液と15% 2-メルカプトエタノール13.8重量部と15%過硫酸アンモニウム水溶液22重量部の3液を同時に90分で滴下した。次に15%過硫酸アンモニウム水溶液7重量部を30分で滴下し、1時間53°Cで熟成させた後、48%水酸化ナトリウム水溶液55重量部を加えて中和してセメント分散剤を得た。得られたセメント分散剤の分散性を実施例1と同様に評価したところ、モルタルフロー値は232mmであった。

【0024】実施例3

ガラス製反応容器に水327重量部を仕込み、窒素雰囲気下65°Cで60% (A)-1水溶液583重量部、メタクリル酸23.8重量部、アクリル酸メチル15.9重量部及び85%リン酸3重量部を混合溶解した液と15%メルカプトコハク酸26.5重量部と15%2,2'-アゾビス（2-アミノプロパン）二塩酸塩水溶液11重量部の3液を同時に90分で滴下し、2時間65°Cで熟成させた。さらに、48%水酸化ナトリウム水溶液12重量部を加えて中和してセメント分散剤を得た。得られたセメント分散剤の分散性を実施例1と同様に評価したところ、モルタルフロー値は240mmであった。

【0025】比較例1

実施例1において、(A)-1の代わりに(A)-3を用いる以外は同様に行った。得られたセメント分散剤の分散性を実施例1と同様に評価したところ、モルタルフロー値は205mmであった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ターム（参考）

// C 0 7 C 69/54

C 0 7 C 69/54

Z

C 0 4 B 103:40

C 0 4 B 103:40

(72)発明者 佐藤 治之

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

Fターム（参考） 4H006 AA02 AA03 AC48 BN10 BP10

4J027 AC01 AC02 AC03 AC04 AC06

AJ01 AJ02 AJ06 BA02 BA04

BA05 BA06 BA07 BA13 BA14

CB02 CB03 CB09 CC02 CD00

4J100 AJ01Q AJ02Q AJ08Q AJ09Q

AK03Q AK08Q AK13Q AK19Q

AK20Q AK21Q AL08P BA04P

BA08P BC43P CA01 CA04

JA67